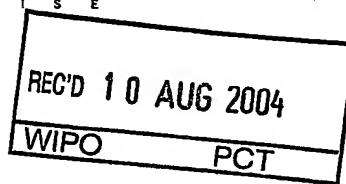


EP04/7183



# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

### COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 17 MARS 2004

Pour le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIETE  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0) 1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0) 1 53 04 45 23  
[www.inpi.fr](http://www.inpi.fr)

**BREVET D'INVENTION  
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE  
page 1/2**

**BRI**

Cet Imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 e W / 210502

<b>18 JUIL 2003</b> <small>REMISETÉ 18 PIÈCES</small> <b>69 INPI LYON</b> <b>0308848</b> <small>DATE</small> <small>LIEU</small> <small>N° D'ENREGISTREMENT</small> <small>NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI</small> <small>DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE</small> <small>PAR L'INPI</small> <b>18 JUIL. 2003</b>		<b>1</b> NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE  Anne-Claire HONORE KODAK INDUSTRIE Département Brevets CRT - Zone Industrielle 71102 CHALON-SUR-SAONE Cedex																
<b>Vos références pour ce dossier</b> <i>( facultatif )</i> 85978																		
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input checked="" type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie																		
<b>2</b> <b>NATURE DE LA DEMANDE</b> <input checked="" type="checkbox"/> <b>Cocher l'une des 4 cases suivantes</b> <table border="0"> <tr> <td>Demande de brevet</td> <td><input checked="" type="checkbox"/></td> </tr> <tr> <td>Demande de certificat d'utilité</td> <td><input type="checkbox"/></td> </tr> <tr> <td>Demande divisionnaire</td> <td><input type="checkbox"/></td> </tr> <tr> <td><i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i></td> <td><input type="checkbox"/></td> </tr> <tr> <td>Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i></td> <td><input type="checkbox"/></td> </tr> <tr> <td>N°</td> <td>Date</td> </tr> <tr> <td>N°</td> <td>Date</td> </tr> </table>			Demande de brevet	<input checked="" type="checkbox"/>	Demande de certificat d'utilité	<input type="checkbox"/>	Demande divisionnaire	<input type="checkbox"/>	<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>	<input type="checkbox"/>	Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>	<input type="checkbox"/>	N°	Date	N°	Date		
Demande de brevet	<input checked="" type="checkbox"/>																	
Demande de certificat d'utilité	<input type="checkbox"/>																	
Demande divisionnaire	<input type="checkbox"/>																	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>	<input type="checkbox"/>																	
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>	<input type="checkbox"/>																	
N°	Date																	
N°	Date																	
<b>3</b> <b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)  MATERIAU DESTINE A LA FORMATION D'IMAGES PAR IMPRESSION PAR JET D'ENCRE																		
<b>4</b> <b>DÉCLARATION DE PRIORITÉ</b> <b>OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE</b> <b>LA DATE DE DÉPÔT D'UNE</b> <b>DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b> <table border="0"> <tr> <td>Pays ou organisation</td> <td>Date</td> <td><input type="checkbox"/></td> <td>N°</td> </tr> <tr> <td>Pays ou organisation</td> <td>Date</td> <td><input type="checkbox"/></td> <td>N°</td> </tr> <tr> <td>Pays ou organisation</td> <td>Date</td> <td><input type="checkbox"/></td> <td>N°</td> </tr> <tr> <td colspan="4"><input type="checkbox"/> <b>S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »</b></td> </tr> </table>			Pays ou organisation	Date	<input type="checkbox"/>	N°	Pays ou organisation	Date	<input type="checkbox"/>	N°	Pays ou organisation	Date	<input type="checkbox"/>	N°	<input type="checkbox"/> <b>S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »</b>			
Pays ou organisation	Date	<input type="checkbox"/>	N°															
Pays ou organisation	Date	<input type="checkbox"/>	N°															
Pays ou organisation	Date	<input type="checkbox"/>	N°															
<input type="checkbox"/> <b>S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »</b>																		
<b>5</b> <b>DEMANDEUR</b> (Cocher l'une des 2 cases) <input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique																		
Nom ou dénomination sociale EASTMAN KODAK COMPANY																		
Prénoms																		
Forme juridique																		
N° SIREN <input type="checkbox"/>																		
Code APE-NAF <input type="checkbox"/>																		
Domicile ou siège	Rue 343 State Street																	
	Code postal et ville <input type="checkbox"/> ROCHESTER, New York 14650-2201																	
	Pays Etats-Unis d'Amérique																	
Nationalité																		
N° de téléphone ( facultatif )																		
Adresse électronique ( facultatif )																		
<input type="checkbox"/> <b>S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »</b>																		

**BREVET D'INVENTION  
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE**  
page 2/2

**BR2**

REMISE DES PIÈCES	Réception à l'INPI
DATE	18 JUIL 2003
LIEU	69 INPI LYON
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI	
0308848	

DB 540 W / 210502

<b>6 MANDATAIRE</b>	
Nom HONORE	
Prénom Anne-Claire	
Cabinet ou Société KODAK INDUSTRIE	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel PG 9121	
Adresse	Rue Département Brevets
	CRT - Zone Industrielle
	Code postal et ville 7 1 1 1 0 1 2 CHALON-SUR-SAONE Cédex
Pays FRANCE	
N° de téléphone (facultatif) 03 85 99 71 43	
N° de télécopie (facultatif) 03 85 99 10 11	
Adresse électronique (facultatif)	
<b>7 INVENTEUR(S)</b> Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b> Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements) Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b> Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
<b>10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS</b> <input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
Le support électronique de données est joint <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe <input type="checkbox"/>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes	
<b>11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Anne-Claire HONORE - Mandataire	
<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>	

1er dépôt

## MATERIAU DESTINE A LA FORMATION D'IMAGES PAR IMPRESSION PAR JET D'ENCRE

La présente invention concerne un matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre.

5 La photographie numérique est en plein essor depuis quelques années, le grand public disposant désormais d'appareils photographiques numériques performants et au coût raisonnable. On recherche donc à pouvoir réaliser des tirages photographiques à partir d'un simple ordinateur et de son imprimante, avec la meilleure qualité possible.

10 De nombreuses imprimantes, en particulier celles liées à la bureautique personnelle, utilisent la technique d'impression par jet d'encre. Il existe deux grandes familles de techniques d'impression par jet d'encre : le jet continu et la goutte à la demande.

15 Le jet continu est le système le plus simple. On force l'encre sous pression ( $3 \cdot 10^5$  Pa) à passer à travers une ou plusieurs buses de sorte que l'encre se transforme en un flux de gouttelettes. Afin d'obtenir des tailles et des espaces entre gouttes les plus réguliers possibles, on envoie des impulsions de pression régulières au moyen par exemple d'un cristal piézo-électrique en contact avec l'encre alimenté en courant alternatif haute fréquence (jusqu'à 1 MHz). Pour que 20 l'on puisse imprimer un message à l'aide d'une buse unique, il faut que chaque goutte soit contrôlée et dirigée individuellement. Pour cela, on utilise l'électrostatique : on place une électrode autour du jet d'encre à l'endroit où les gouttes se forment. Le jet se charge par induction et chaque goutte porte désormais une charge dont la valeur dépend de la tension appliquée. Les gouttes passent 25 ensuite entre deux plaques déflectrices chargées de signe opposé et suivent alors une direction donnée, l'amplitude du mouvement étant proportionnelle à la charge portée par chacune d'entre elles. Pour empêcher les autres gouttes d'atteindre le papier, on les laisse non chargées : ainsi, au lieu de se diriger vers le support elles continuent leur chemin sans être déviées et vont directement dans un réceptacle.

30 L'encre est alors filtrée et peut être réutilisée.

L'autre catégorie d'imprimante à jet d'encre est la goutte à la demande ("drop-on-demand DOD). Elle constitue la base des imprimantes jet d'encre utilisées en bureautique. Avec cette méthode, la pression dans le bac à encre n'est pas maintenue constante mais est appliquée quand un caractère doit être formé. Dans un système largement répandu on trouve une rangée de 12 buses ouvertes, chacune d'entre elles étant activée par un cristal piézo-électrique. On donne à l'encre contenue dans la tête une impulsion : l'élément piézo est contracté par une tension électrique, qui provoque une diminution de volume, entraînant l'expulsion de la goutte par la buse. Quand l'élément reprend sa forme initiale, il pompe dans le réservoir l'encre nécessaire pour de nouvelles impressions. La rangée de buses est ainsi utilisée pour générer une matrice colonne, de sorte qu'aucune déflexion de goutte n'est nécessaire. Une variation de ce système consiste à remplacer les cristaux piézo-électriques par de petits éléments chauffants derrière chaque buse. Les gouttes sont éjectées à la suite de la formation de bulles de vapeur de solvant. L'augmentation de volume permet l'expulsion de la goutte. Enfin, il existe un système de jet d'encre à impulsion dans lequel l'encre est solide à température ambiante. La tête d'impression doit donc être chauffée pour que l'encre se liquéfie et puisse imprimer. Ceci permet un séchage rapide sur une gamme plus large de produits que les systèmes conventionnels.

Il existe à l'heure actuelle de nouvelles imprimantes "jet d'encre" capables de produire des images photographiques d'excellente qualité. Toutefois, elles ne peuvent pas fournir de bonnes épreuves si on utilise un papier d'impression de qualité médiocre. Le choix du papier d'impression est primordial pour la qualité d'image obtenue. Le papier d'impression doit réunir les propriétés suivantes: une image imprimée de grande qualité, un séchage rapide lors de l'impression, une bonne tenue des couleurs de l'image dans le temps, un aspect lisse et brillant.

Le papier d'impression est d'une manière générale constitué d'un support revêtu d'une ou plusieurs couches en fonction des propriétés recherchées. Il est possible par exemple d'appliquer sur un support une couche de primaire d'accrochage, une couche absorbante, une couche de fixation de l'encre et une

couche protectrice ou une couche de surface pour assurer la brillance du matériau. La couche absorbante absorbe la partie liquide de la composition d'encre aqueuse après création de l'image. L'élimination du liquide réduit le risque de migration de l'encre en surface. La couche de fixation de l'encre évite toute déperdition de l'encre dans les fibres de la base papier de manière à obtenir une bonne saturation des couleurs tout en évitant un excès d'encre qui favoriserait l'augmentation de la taille des points d'impression et diminuerait la qualité de l'image. La couche absorbante et la couche de fixation peuvent constituer une seule couche réceptrice d'encre assurant les deux fonctions. La couche protectrice est conçue de manière à assurer une protection contre les empreintes digitales et les traces de pression des rouleaux d'insertion des imprimantes. La couche réceptrice d'encre comprend habituellement un liant, un agent receveur et divers additifs. Le but de l'agent receveur est de fixer les colorants dans le papier d'impression. Les receveurs inorganiques les plus connus sont la silice colloïdale ou encore la boehmite. Par exemple, les demandes de brevet européen EP-A-976 571 et EP-A-1 162 076 décrivent des matériaux pour l'impression par jet d'encre dans lesquels la couche réceptrice d'encre contient comme receveurs inorganiques du Ludox™ CL (silice colloïdale) commercialisé par Grace Corporation ou du Dispal™ (boehmite colloïdale) commercialisé par Sasol. Cependant, les papiers d'impression comportant une couche réceptrice d'encre contenant de tels receveurs inorganiques peuvent présenter une mauvaise stabilité d'image au cours du temps qui se manifeste par une perte de densité des couleurs.

Pour répondre aux nouveaux besoins du marché en terme de qualité photographique, de vitesse d'impression et de stabilité des couleurs, il est nécessaire de proposer un nouveau matériau destiné à l'impression par jet d'encre présentant les propriétés telles que définies ci-dessus et plus particulièrement une bonne tenue des couleurs de l'image dans le temps ainsi qu'un aspect brillant.

Dans ce but, le nouveau matériau selon la présente invention, destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre, comprend un support et au moins une couche réceptrice d'encre comprenant au moins un liant

hydrosoluble et au moins un polymère d'aluminosilicate hybride susceptible d'être obtenu selon un procédé de préparation qui comprend les étapes suivantes:

- a) on traite un alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium dont le silicium porte à la fois des substituants hydrolysables et un substituant non hydrolysable, ou un précurseur mixte d'aluminium et de silicium obtenu par hydrolyse d'un mélange de composés d'aluminium et de composés de silicium ne comportant que des substituants hydrolysables et de composés de silicium comportant un substituant non hydrolysable, avec un alcali aqueux, en présence de groupes silanol, la concentration en aluminium étant maintenue inférieure à 0,3 mol/l, le rapport Al/Si molaire étant maintenu entre 1 et 3,6 et le rapport molaire alcali/Al étant maintenu entre 2,3 et 3;
- b) on agite le mélange obtenu à l'étape a) à température ambiante en présence de groupes silanol pendant une durée suffisante pour former le polymère d'aluminosilicate hybride; et
- c) on élimine du milieu réactionnel les sous-produits formés au cours des étapes a) et b),

ledit matériau étant caractérisé en ce que la couche réceptrice d'encre comprend également des charges inorganiques. Ces charges inorganiques sont à base d'oxyde métallique ou d'hydroxyde métallique. Elles peuvent être à base d'alumine, de silice, de titane, de zirconium, ou de leurs mélanges, telles que les boehmites, les alumines calcinées, les silices colloïdales, les silices calcinées, les silicates de calcium, les silicates de magnésium, les zéolites, le kaolin, la bentonite, le dioxyde de silicium, et le dioxyde de titane. Les charges inorganiques utilisées peuvent être également à base de carbonates de calcium, ou de carbonates de baryum.

Dans toute la présente description, l'expression "substituant non hydrolysable" désigne un substituant qui ne se sépare pas de l'atome de silicium au cours du procédé et en particulier à l'occasion du traitement avec l'alcali aqueux. De tels substituants sont par exemple l'hydrogène, le fluor ou un groupe organique. Au contraire l'expression "substituant hydrolysable" désigne un substituant éliminé par hydrolyse dans les mêmes conditions.

Dans ce qui suit, l'expression "alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium modifié" désigne un alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium dans lequel l'atome d'aluminium ne porte que des substituants hydrolysables et l'atome de silicium porte à la fois des substituants hydrolysables et un substituant non hydrolysable.

De même, l'expression "précurseur mixte d'aluminium et de silicium modifié" désigne un précurseur obtenu par hydrolyse d'un mélange de composés d'aluminium et de composés de silicium ne comportant que des substituants hydrolysables et de composés de silicium comportant un substituant non hydrolysable. C'est ce substituant non hydrolysable que l'on va retrouver dans le matériau polymère d'aluminosilicate hybride de la présente invention.

D'une manière plus générale, un composé "non modifié" est un composé qui ne comporte que des substituants hydrolysables et un composé "modifié" est un composé qui comporte un substituant non hydrolysable.

L'ajout de charges inorganiques dans le matériau selon l'invention permet de réduire la quantité de polymère d'aluminosilicate hybride utilisée dans la couche réceptrice, tout en obtenant un matériau présentant une tenue des couleurs dans le temps ainsi qu'un aspect brillant améliorés par rapport à des matériaux pour l'impression par jet d'encre existant sur le marché.

D'autres caractéristiques apparaîtront à la lecture de la description qui suit, faite en référence aux dessins dans lesquels:

la figure 1 représente le pourcentage de perte de densité des couleurs pour différents matériaux comparatifs et selon la présente invention exposés à l'ozone, et

la figure 2 représente la brillance et le pourcentage de perte de densité des couleurs pour différents matériaux comparatifs et selon la présente invention exposés à l'ozone.

Le matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre selon la présente invention comprend tout d'abord un support. Ce support est choisi en fonction de l'utilisation souhaitée. Il peut être un film thermoplastique transparent ou opaque, en particulier un film à base de polyester; dérivés de

cellulose, tels que ester de cellulose, triacétate de cellulose, diacétate de cellulose; polyacrylates; polyimides; polyamides; polycarbonates; polystyrènes; polyoléfines; polysulfones; polyétherimides; polymères vinyliques tels que le polychlorure de vinyle; et leurs mélanges. Le support utilisé dans l'invention peut également être  
5 en papier, dont les deux faces peuvent être éventuellement recouvertes d'une couche de polyéthylène. Lorsque le support constitué de pâte de papier est enduit sur ses deux faces de polyéthylène, il est appelé Resin Coated Paper (RC Paper) et est commercialisé sous différentes marques. Ce type de support est  
10 particulièrement préféré pour constituer un matériau destiné à l'impression à jet d'encre. La face du support qui est utilisée peut être revêtue d'une très fine couche de gélatine ou d'une autre composition afin d'assurer l'adhésion de la première couche sur le support. Pour améliorer l'adhérence de la couche réceptrice d'encre sur le support, la surface du support peut également avoir été soumise à un  
15 traitement préliminaire par décharge Corona avant d'appliquer la couche réceptrice d'encre.

Le matériau selon l'invention comprend ensuite au moins une couche réceptrice d'encre comprenant au moins un liant hydrosoluble. Ledit liant hydrosoluble peut être un polymère hydrophile tel que le polyvinyl alcool, le poly(vinyl pyrrolidone), la gélatine, les éthers de cellulose, les poly(oxazolines),  
20 poly(vinylacétamides), poly(acétate de vinyl/vinyl alcool) partiellement hydrolysés, poly(acide acrylique), poly(acrylamide), les polyesters et polystyrènes sulfonés ou phosphatés, la caséine, zéine, albumine, chitine, dextrane, pectine, dérivés du collagène, agar-agar, guar, carraghenane, tragacanth, xanthane et autres. De préférence, on utilise de la gélatine ou le polyvinyl alcool. La gélatine est celle  
25 utilisée traditionnellement dans le domaine photographique. Une telle gélatine est décrite dans Research Disclosure Septembre 1994, n°36544, part II A. *Research Disclosure* est une publication de Kenneth Mason Publications Ltd., Dudley House, 12 North Street, Emsworth, Hampshire PO10 7DQ Grande-Bretagne. La gélatine peut être obtenue chez SKW et le polyvinyl alcool chez Nippon Gohsei,  
30 ou chez Air Product sous le nom de Airvol® 130.

La couche réceptrice d'encre comprend, comme agent receveur, au moins un polymère d'aluminosilicate hybride susceptible d'être obtenu selon un procédé de préparation qui comprend les étapes suivantes:

- 5 a) on traite un alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium dont le silicium porte à la fois des substituants hydrolysables et un substituant non hydrolysable, ou un précurseur mixte d'aluminium et de silicium obtenu par hydrolyse d'un mélange de composés d'aluminium et de composés de silicium ne comportant que des substituants hydrolysables et de composés de silicium comportant un substituant non hydrolysable, avec un alcali aqueux, en présence de groupes silanol, la concentration en aluminium étant maintenue inférieure à 0,3 mol/l, le rapport Al/Si molaire étant maintenu entre 1 et 3,6 et le rapport molaire alcali/Al étant maintenu entre 2,3 et 3;
- 10 b) on agite le mélange obtenu à l'étape a) à température ambiante en présence de groupes silanol pendant une durée suffisante pour former le polymère d'aluminosilicate hybride; et
- 15 c) on élimine du milieu réactionnel les sous-produits formés au cours des étapes a) et b).

Ce polymère d'aluminosilicate hybride, décrit dans la demande de brevet français 20 FR 02/9086, permet de réaliser des matériaux pour l'impression par jet d'encre présentant de très bonnes propriétés de brillance et de stabilité d'image.

Selon un mode de réalisation, le précurseur mixte d'aluminium et de silicium modifié est formé *in situ* en mélangeant en milieu aqueux (i) un composé choisi dans le groupe constitué par les sels d'aluminium, les alcoxydes d'aluminium et les halogénoalcoxydes d'aluminium, (ii) au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les alcoxydes et les chloroalcoxydes de silicium non modifiés et (iii) au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les alcoxydes et les chloroalcoxydes de silicium modifiés.

Le radical alcoxyde du composé d'aluminium ou du composé de silicium modifié ou non contient de préférence de 1 à 5 atomes de carbone, tel que méthoxyde, éthoxyde, n-propoxyde, i-propoxyde.

De préférence, on utilise un sel d'aluminium, tel qu'un halogénure (par exemple chlorure ou bromure), un perhalogénate, un sulfate, un nitrate, un phosphate ou un carboxylate. Un halogénure d'aluminium, tel que le chlorure, est particulièrement préféré.

5 De préférence, les composés de silicium sont utilisés sous la forme d'alcoxydes.

On peut utiliser un seul alcoxyde de silicium non modifié ou un mélange d'alcoxydes de silicium non modifiés, ou un seul chloroalcoxyde de silicium non modifié ou un mélange de chloroalcoxydes de silicium non modifiés, 10 ou un mélange d'alcoxydes et de chloroalcoxydes de silicium non modifiés. De même, on peut utiliser un seul alcoxyde de silicium modifié ou un mélange d'alcoxydes de silicium modifiés, ou un seul chloroalcoxyde de silicium modifié ou un mélange de chloroalcoxydes de silicium modifiés, ou un mélange d'alcoxydes et de chloroalcoxydes de silicium modifiés.

15 De préférence, on réalise un mélange (i) d'un halogénure d'aluminium et (ii) d'un mélange comprenant au moins un alcoxyde de silicium non modifié et au moins un alcoxyde de silicium modifié.

Un alcoxyde de silicium non modifié peut être représenté par la formule  $\text{Si}-(\text{OR})_4$ , et un alcoxyde de silicium modifié peut être représenté par la 20 formule  $\text{R}'-\text{Si}-(\text{OR})_3$ ,

où R représente un groupe alkyle comprenant 1 à 5 atomes de carbone

R' représente H, F, ou un groupe alkyle ou alcényle linéaire ou ramifié, substitué ou non, comprenant 1 à 8 atomes de carbone, par exemple un groupe méthyle, éthyle, n-propyle, n-butyle, 3-chloropropyle, ou un groupe vinyle.

25 De préférence, l'alcoxyde de silicium non modifié est l'orthosilicate de tétraméthyle ou de tétraéthyle, et l'alcoxyde de silicium modifié est le méthyltriéthoxysilane ou le vinyltriéthoxysilane.

Le rapport alcoxyde de silicium non modifié/alcoxyde de silicium modifié est compris entre 0,1 et 10 en moles de silicium, et est de préférence 30 voisin de 1.

Dans la pratique, on réalise tout d'abord le mélange alcoxyde de silicium non modifié/alcoxyde de silicium modifié, pur ou dilué dans un co-solvant tel qu'un alcool. Ledit alcool est de préférence de l'éthanol, utilisé en quantité suffisante pour obtenir un mélange limpide et homogène une fois les 5 composés de silicium mélangés au composé d'aluminium. Puis, on ajoute ce mélange au sel d'aluminium en solution aqueuse, sous agitation, à température ordinaire entre 15°C et 35°C, de préférence entre 20°C et 25°C, jusqu'à obtenir un mélange limpide et homogène. On obtient ainsi un précurseur mixte d'aluminium et de silicium modifié. Le temps d'agitation varie entre 10 et 240 minutes, et est de 10 préférence égal à 120 minutes.

Selon l'étape a) du procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate hybride utile dans la présente invention, le précurseur ou un alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium modifié est ensuite mis en contact avec 15 un alcali aqueux, la concentration en aluminium étant maintenue inférieure à 0,3 mol/l, le rapport Al/Si molaire étant maintenu entre 1 et 3,6, et le rapport molaire alcali/Al étant maintenu entre 2,3 et 3. Avantageusement, la concentration en aluminium est comprise entre  $1,4 \times 10^{-2}$  et 0,3 mol/l et de manière encore plus préférée entre  $4,3 \times 10^{-2}$  et 0,3 mol/l. De préférence, le rapport Al/Si molaire est compris entre 1 et 2.

20 De préférence, on utilise une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, de potassium, ou de lithium, d'une concentration comprise 0,5M et 3M, et de préférence égale à 3M. L'alcali peut également se trouver sous forme d'une solution hydroalcoolique.

25 L'alcali est ajouté au précurseur ou à l'alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium modifié à une vitesse de préférence comprise entre 50 et 650 mmoles/heure.

30 L'addition de l'alcali lors de l'étape a) s'effectue en présence de groupes silanol. Ces groupes peuvent être fournis par des particules ou des billes de verre ou de silice (laine de verre), qui présentent des groupes hydroxy superficiels. Lorsque le volume de liquide à traiter devient important, il peut être souhaitable d'augmenter la quantité de billes. Le diamètre des billes peut être

compris entre 0,2 et 5 mm et de préférence entre 1 et 3 mm. Pour simplifier la mise en oeuvre du procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate hybride utilisé dans la présente invention, la préparation du précurseur mixte d'aluminium et de silicium peut également s'effectuer en présence de groupes silanol, par exemple en faisant circuler le mélange sur un lit de billes de verre.

Ensuite, l'étape c) du procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate hybride utile dans la présente invention consiste à éliminer du milieu réactionnel les sous-produits formés au cours des étapes a) et b), tels que les ions résiduels provenant essentiellement de l'alcali utilisé lors de l'étape a).

15 L'élimination des ions résiduels peut s'effectuer par lavage par séémentations successives ou par diafiltration. Le polymère d'aluminosilicate hybride résultant de l'étape c) peut ensuite être concentré par centrifugation ou par nanofiltration.

20 L'introduction de substituants non hydrolysables, tels que des fonctions organiques, permet de donner par exemple un caractère organophile aux polymères d'aluminosilicates hybrides obtenus.

Dans un premier mode de mise en oeuvre du procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate hybride utile dans la présente invention, on ajoute lors de l'étape a) une quantité d'alcali de manière à avoir un rapport molaire alcali/Al sensiblement égal à 2,3. Le pH est dans ce cas maintenu entre 4 et 5, et de préférence entre 4,2 et 4,3. On applique ensuite l'étape b) telle que décrite ci-dessus. On obtient ainsi le polymère d'aluminosilicate hybride utilisé dans la présente invention sous forme de dispersion. L'étape c) pour éliminer les ions résiduels peut alors s'effectuer par diafiltration, suivie d'une concentration par nanofiltration.

30 Dans un deuxième mode de mise en oeuvre du procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate hybride utilisé dans la présente

invention, on ajoute lors de l'étape a) une quantité d'alcali de manière à avoir un rapport molaire alcali/Al sensiblement égal à 3. On applique ensuite l'étape b) telle que décrite ci-dessus. On obtient ainsi le polymère d'aluminosilicate hybride utile dans la présente invention sous forme de suspension. L'étape c) pour éliminer les 5 ions résiduels peut alors s'effectuer par diafiltration, suivie d'une concentration par nanofiltration, le polymère d'aluminosilicate hybride ayant été au préalable redispersé par ajout d'acide, tel que l'acide chlorhydrique ou l'acide acétique ou un mélange des deux.

Dans un troisième mode de mise en œuvre, le procédé de 10 préparation du polymère d'aluminosilicate hybride utile dans la présente invention comprend une étape d) supplémentaire, après l'étape b) et avant l'étape c). Ladite étape d) consiste à ajouter en quelques minutes une quantité supplémentaire d'alcali aqueux pour atteindre le rapport molaire alcali/Al égal à 3 si ce rapport n'a pas déjà été atteint au cours de l'étape a). On obtient ainsi le polymère 15 d'aluminosilicate hybride utile dans la présente invention sous forme de suspension. L'étape c) pour éliminer les ions résiduels peut alors s'effectuer par diafiltration, suivie d'une concentration par nanofiltration, le polymère d'aluminosilicate hybride ayant été au préalable redispersé par ajout d'acide chlorhydrique. L'étape c) peut également s'effectuer par lavage à l'eau osmosée par 20 sédimentations successives, suivie d'une concentration par centrifugation.

Le polymère d'aluminosilicate hybride utile dans la présente invention résultant de l'étape c) suivie d'une concentration, se présente sous la forme d'un gel physique. Le rapport molaire Al/Si est compris entre 1 et 3,6. Une lyophilisation subséquente permet d'obtenir le polymère d'aluminosilicate hybride 25 utile dans la présente invention sous forme de poudre. Un tel polymère d'aluminosilicate hybride peut être caractérisé en ce qu'il présente un spectre Raman comprenant dans la zone spectrale  $200\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  une bande large située à  $250 \pm 5\text{ cm}^{-1}$ , une bande large et intense située à  $359 \pm 4\text{ cm}^{-1}$ , un épaulement situé à  $407 \pm 7\text{ cm}^{-1}$ , et une bande large située à  $501 \pm 2\text{ cm}^{-1}$ , ainsi que les bandes 30 correspondant au substituant non hydrolysable du silicium, les bandes liées au substituant non hydrolysable du silicium pouvant se juxtaposer aux autres bandes.

Le spectre Raman est réalisé sur le polymère d'aluminosilicate hybride obtenu après l'étape b) et avant l'étape c) et lyophilisé.

Selon la présente invention, la couche réceptrice d'encre comprend également des charges inorganiques. Dans un mode de réalisation, lesdites charges inorganiques sont à base d'oxyde métallique ou d'hydroxyde métallique. De préférence, les charges inorganiques sont à base d'alumine, de silice, de titane, de zirconium, ou de leurs mélanges. D'une manière préférée, les charges inorganiques sont choisies parmi le groupe comprenant les boehmites, les alumines calcinées, les silices colloïdales, les silices calcinées, les silicates de calcium, les silicates de magnésium, les zéolites, le kaolin, la bentonite, le dioxyde de silicium, et le dioxyde de titane. Selon un autre mode de réalisation, les charges inorganiques sont à base de carbonates de calcium, ou de carbonates de baryum.

Il est connu de l'homme du métier que de telles charges inorganiques, utilisées en tant qu'agent receveur dans les couches réceptrices d'encre, ne permettent d'obtenir ni la stabilité d'image ni la brillance recherchées pour les matériaux destinés à l'impression par jet d'encre.

La quantité de charges inorganiques est choisie de manière à ce que l'ajout desdites charges inorganiques dans la couche réceptrice d'encre permette de diminuer la quantité de polymère d'aluminosilicate hybride utilisée, tout en gardant les propriétés de stabilité d'image et de brillance obtenues par ce polymère d'aluminosilicate hybride lorsqu'il est utilisé seul. La quantité de polymère d'aluminosilicate hybride utile dans la présente invention, à l'état sec, est comprise entre 5% et 80% en poids par rapport à la masse totale inorganiques sèche, représentée par la masse sèche du polymère d'aluminosilicate hybride utile dans la présente invention et des charges inorganiques. D'une manière préférée, la quantité de polymère d'aluminosilicate hybride utile dans la présente invention à l'état sec est comprise entre 5% et 50% en poids par rapport à la masse totale inorganiques sèche. D'une manière encore plus préférée, la quantité de polymère d'aluminosilicate hybride utile dans la présente invention à l'état sec est comprise entre 5% et 20% en poids par rapport à la masse totale inorganiques sèche.

Dans la couche réceptrice d'encre, la masse totale inorganique (polymère d'aluminosilicate hybride et charges inorganiques) sèche est comprise entre 5 et 95% du poids total de la couche réceptrice d'encre à l'état sec. De préférence, la masse totale inorganique sèche est comprise entre 85 et 95% du poids total de la couche réceptrice sèche.

La présente invention concerne également la composition destinée à être enduite sur le support pour constituer la couche réceptrice d'encre du matériau décrit ci-dessus. Pour réaliser cette composition, le liant hydrosoluble est dilué dans de l'eau pour ajuster sa viscosité et faciliter son enduction. De préférence, on utilise le polymère d'aluminosilicate hybride utile dans la présente invention et les charges inorganiques sous forme d'une solution aqueuse. De préférence, le polymère d'aluminosilicate hybride utile dans la présente invention et les charges inorganiques sont tout d'abord mélangés ensemble puis on ajoute le liant hydrosoluble. La composition se présente alors sous la forme d'une solution aqueuse ou d'une dispersion contenant tous les composants nécessaires.

La composition peut comprendre également un agent tensioactif pour améliorer ses propriétés d'enduction. La composition peut être couchée sur le support selon n'importe quel procédé d'enduction approprié, tel que l'enduction à lame, au couteau, ou au rideau. La composition est appliquée avec une épaisseur comprise approximativement entre 100 et 200  $\mu\text{m}$  à l'état humide. La composition formant la couche réceptrice d'encre peut être appliquée sur les deux faces du support. Il est également possible de prévoir au dos du support revêtu de la couche réceptrice d'encre, une couche antistatique ou anti enroulement.

Le matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre selon l'invention peut comprendre, en plus de la couche réceptrice d'encre décrite ci-dessus, d'autres couches ayant une autre fonction, disposées au-dessus ou au-dessous de ladite couche réceptrice d'encre. La couche réceptrice d'encre ainsi que les autres couches peuvent comprendre tous les autres additifs connus de l'homme du métier pour améliorer les propriétés de l'image obtenue, tels que des absorbeurs de rayons UV, des azurants optiques, des antioxydants, des plastifiants, etc.

La couche réceptrice d'encre utile dans la présente invention présente une épaisseur comprise généralement entre 5  $\mu\text{m}$  et 50  $\mu\text{m}$  à l'état sec. Le matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre comprenant une telle couche réceptrice d'encre présente une tenue des couleurs dans le temps ainsi qu'un aspect brillant améliorés. Il peut être utilisé pour tout type d'imprimante à jet d'encre ainsi que pour toutes les encres développées pour cette technologie.

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée.

10 **1) Préparation du polymère d'aluminosilicate hybride utile dans la présente invention**

A 100 l d'eau osmosée on ajoute 4,53 moles d' $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Séparément, on prépare un mélange d'orthosilicate de tétraéthyle et de méthyltriéthoxysilane en quantité correspondant à 2,52 moles de silicium et de manière à avoir un rapport orthosilicate de tétraéthyle/méthyltriéthoxysilane égal à 1 en moles de silicium. On ajoute ce mélange à la solution de chlorure d'aluminium. On agite le mélange obtenu et on le fait circuler simultanément au travers d'un lit formé de 1 kg de billes de verre de 2 mm de diamètre au moyen d'une pompe ayant un débit de 8 l/min. L'opération de préparation du précurseur mixte d'aluminium et de silicium modifié dure 120 minutes. Ensuite, selon l'étape a) du procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate hybride, on ajoute 10,5 moles de  $\text{NaOH}$  3M en quatre heures. La concentration en aluminium est égale à  $4,3 \times 10^{-2}$  mol/l, le rapport molaire Al/Si est égal à 1,8 et le rapport alcali/Al est égal à 2,31. Le milieu réactionnel se trouble. Selon l'étape b) du procédé de préparation, on agite le mélange pendant 48 heures. Le milieu devient limpide. On arrête la circulation sur le lit de billes de verre. On obtient ainsi le polymère d'aluminosilicate hybride utilisé dans la présente invention sous forme de dispersion. L'étape c) du procédé selon l'invention consiste à effectuer une préconcentration d'un facteur 3 par nanofiltration, puis une diafiltration sur une membrane de nanofiltration NF 2540 de Filmtec (surface de 6  $\text{m}^2$ ) pour éliminer les sels de sodium jusqu'à obtenir un taux Al/Na supérieur à 100. On concentre le

rétentat issu de la diafiltration par nanofiltration jusqu'à obtenir un gel contenant environ 20% en poids de polymère d'aluminosilicate hybride utilisé dans la présente invention.

**2) Préparation des compositions destinées à être couchées sur un support pour constituer une couche réceptrice d'encre**

On utilise comme liant hydrosoluble de l'alcool polyvinyle (Gohsenol™ GH23 commercialisé par Nippon Gohsei) dilué à 9% dans de l'eau osmosée.

La poudre du polymères d'aluminosilicate hybride préparée selon l'exemple 1 est utilisée pour préparer une solution du polymère d'aluminosilicate hybride utile dans la présente invention à 16,66% dans de l'eau désionisée.

Les charges inorganiques utilisées sont définies dans le tableau I ci-dessous:

**Tableau I**

Charge inorganique	Marque	Fournisseur
Alumine calcinée (dispersion à 40%).	CAB-O-SPERSE® PG003	Cabot Corporation
Silice colloïdale (dispersion à 40%)	Ondeal Nalco®2329	Ondeal Nalco Corporation

15

On réalise tout d'abord différents mélanges du polymère d'aluminosilicate hybride et de charges inorganiques comprenant de 0 à 100% de polymère d'aluminosilicate hybride en poids par rapport à la masse totale inorganique sèche, dans un flacon en verre comprenant 5 billes de verre de 10 mm de diamètre pour 50 g de mélange. Le mélange est agité pendant 2 heures par un agitateur rouleur. Puis on ajoute l'alcool polyvinyle et on agite pendant 12 heures au moyen d'un agitateur rouleur.

Composition 1 (comp.)

La composition 1 est préparée en mélangeant 10,5 g d'eau désionisée, 7,5 g de dispersion d'alumine calcinée, 4 g d'alcool polyvinyle à 9%.

25

## Composition 2 (Inv.)

La composition 2 est préparée de la même manière que la composition 1 en remplaçant 1,5 g de dispersion d'alumine calcinée par 3,6 g de la solution de polymère d'aluminosilicate hybride. Le rapport pondéral polymère d'aluminosilicate hybride/charges inorganiques est de 20/80. La quantité d'eau désionisée est ajustée de manière à garder la même concentration en matière sèche que la composition 1.

## Composition 3 (Inv.)

La composition 3 est préparée de la même manière que la composition 1 en remplaçant 3,75 g de dispersion d'alumine calcinée par 9 g de la solution de polymère d'aluminosilicate hybride. Le rapport pondéral polymère d'aluminosilicate hybride/charges inorganiques est de 50/50. La quantité d'eau désionisée est ajustée de manière à garder la même concentration en matière sèche que la composition 1.

## Composition 4 (Inv.)

La composition 4 est préparée de la même manière que la composition 1 en remplaçant 6 g de dispersion d'alumine calcinée par 14,4 g de la solution de polymère d'aluminosilicate hybride. Le rapport pondéral polymère d'aluminosilicate hybride/charges inorganiques est de 80/20. La quantité d'eau désionisée est ajustée de manière à garder la même concentration en matière sèche que la composition 1.

## Composition 5 (Comp.)

La composition 5 est préparée de la même manière que la composition 1 en remplaçant toute la dispersion d'alumine calcinée par 18 g de la solution de polymère d'aluminosilicate hybride. La quantité d'eau désionisée est ajustée de manière à garder la même concentration en matière sèche que la composition 1.

## Composition 6 (comp.)

La composition 6 est préparée en mélangeant 10,5 g d'eau désionisée, 7,5 g de dispersion de silice colloïdale, 4 g d'alcool polyvinyle à 9%.

## 5 Composition 7 (Inv.)

La composition 7 est préparée de la même manière que la composition 6 en remplaçant 0,375 g de dispersion de silice colloïdale par 0,9 g de la solution de polymère d'aluminosilicate hybride. Le rapport pondéral polymère d'aluminosilicate hybride/charges inorganiques est de 5/95. La quantité d'eau désionisée est ajustée de manière à garder la même concentration en matière sèche que la composition 6.

## 10 Composition 8 (Inv.)

La composition 8 est préparée de la même manière que la composition 6 en remplaçant ,937 g de dispersion de silice colloïdale par 2,25 g de la solution de polymère d'aluminosilicate hybride. Le rapport pondéral polymère d'aluminosilicate hybride/charges inorganiques est de 12,5/87,5. La quantité d'eau désionisée est ajustée de manière à garder la même concentration en matière sèche que la composition 6.

20

## Composition 9 (Inv.)

La composition 9 est préparée de la même manière que la composition 6 en remplaçant 1,5 g de dispersion de silice colloïdale par 3,6 g de la solution de polymère d'aluminosilicate hybride. Le rapport pondéral polymère d'aluminosilicate hybride/charges inorganiques est de 20/80. La quantité d'eau désionisée est ajustée de manière à garder la même concentration en matière sèche que la composition 6.

**3) Préparation des matériaux destinés à la formation d'images par impression par jet d'encre**

Pour cela, on place sur un enducteur un support du type Resin Coated Paper enduit au préalable d'une très mince couche de gélatine et maintenu sur l'enducteur par dépression. On enduit ce support d'une composition telle que préparée selon le paragraphe 2 au moyen d'un filmographe de 200 µm d'épaisseur. Puis, on laisse sécher à l'air ambiant (21°C) pour obtenir un couchage sec d'environ 15g/m<sup>2</sup>.

Les matériaux obtenus correspondent aux exemples indiqués dans 10 le tableau II ci-dessous en précisant la charge inorganique ajoutée au polymère d'aluminosilicate hybride dans la couche réceptrice d'encre et le rapport pondéral polymère d'aluminosilicate hybride/alumine calcinée:

**Tableau II**

Matériau	Charge inorganique ajoutée dans la couche réceptrice d'encre	Rapport pondéral Aluminosilicate hybride/charge inorganique
Ex 1 (comp.)	Alumine calcinée CAB-O-SPERSE® PG003	0/100
Ex 2 (inv.)	Alumine calcinée CAB-O-SPERSE® PG003	20/80
Ex 3 (inv.)	Alumine calcinée CAB-O-SPERSE® PG003	50/50
Ex 4 (inv.)	Alumine calcinée CAB-O-SPERSE® PG003	80/20
Ex 5 (comp.)	-	100/0
Ex 6 (comp.)	Silice colloïdale Nalco 2329	0/100
Ex 7 (inv.)	Silice colloïdale Nalco 2329	5/95
Ex 8 (inv.)	Silice colloïdale Nalco 2329	12,5/87,5
Ex 9 (inv.)	Silice colloïdale Nalco 2329	20/80

15 **4) Evaluation de la tenue des couleurs au cours du temps et mesure de la brillance**

Pour évaluer la tenue des couleurs au cours du temps, on réalise pour chaque matériau obtenu un test d'altération des couleurs par exposition à l'ozone. Pour cela, on imprime, sur chaque matériau, des mires composées de trois

couleurs jaune, cyan et magenta en utilisant une imprimante KODAK PPM 200 et l'encre associée. Les mires sont analysées au moyen d'un spectrophotomètre GretagMacbeth™ Spectrolino qui mesure l'intensité des différentes couleurs. Puis les matériaux sont placés au noir dans une pièce à atmosphère contrôlée en ozone (60 ppb) pendant 3 semaines. Chaque semaine, on suit à l'aide du spectrophotomètre l'éventuelle dégradation de la densité des couleurs.

On mesure la brillance pour différents matériaux obtenus à l'aide d'un appareil Picogloss 560 (géométrie de 60°) commercialisé par Erichsen.

La figure 1 représente le pourcentage de perte de densité observé pour la densité maximale pour les trois couleurs de la mire au bout d'une semaine pour les exemples 1 à 5. Les lettres C, M et Y représentent respectivement les couleurs cyan, magenta et jaune.

On remarque que les matériaux selon l'invention (Ex 2 à 4) présentent une tenue des couleurs dans le temps très supérieure à celle observée pour le matériau ne contenant comme agents receveurs que des charges inorganiques (Ex 1). Les matériaux selon l'invention sont quasiment stables pour toutes les couleurs. Bien qu'ils comprennent une quantité de polymère d'aluminosilicate hybride inférieure au matériau de l'exemple 5, les matériaux selon l'invention permettent d'obtenir une stabilité des couleurs similaires à celles du matériau ne contenant comme agent receveur que le polymère d'aluminosilicate hybride. L'ajout de charges inorganiques, telles que l'alumine calcinée, permet de diminuer la quantité de polymère d'aluminosilicate hybride utile dans l'invention tout en conservant les propriétés de stabilité d'image obtenues par ce polymère d'aluminosilicate hybride lorsqu'il est utilisé seul.

La figure 2 représente la brillance ainsi que le pourcentage de perte de densité observé pour la densité maximale pour les trois couleurs de la mire au bout de trois semaines pour les exemples 5, 6 à 9. Là encore, la figure 2 montre clairement que les matériaux selon l'invention (Ex 7 à 9) présentent une meilleure tenue des couleurs que le matériau ne contenant que des charges inorganiques (Ex 6). La brillance des matériaux selon l'invention est également supérieure à celle du matériau de contenant que des charges inorganiques. En particulier, les matériaux

selon les exemples 8 et 9, bien qu'ils comprennent une quantité de polymère d'aluminosilicate hybride inférieure au matériau de l'exemple 5, permettent d'obtenir une brillance et une stabilité des couleurs similaires à celles du matériau ne contenant que le polymère d'aluminosilicate hybride. L'ajout de silice colloïdale permet de diminuer la quantité de polymère d'aluminosilicate hybride utile dans l'invention tout en conservant les propriétés de stabilité d'image et de brillance obtenues par ce polymère d'aluminosilicate hybride lorsqu'il est utilisé seul.

## REVENDICATIONS

1 - Matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre, comprenant un support et au moins une couche réceptrice d'encre comprenant au moins un liant hydrosoluble et au moins un polymère d'aluminosilicate hybride susceptible d'être obtenu selon un procédé de préparation qui comprend les étapes suivantes:

5 a) on traite un alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium dont le silicium porte à la fois des substituants hydrolysables et un substituant non hydrolysable, ou un précurseur mixte d'aluminium et de silicium obtenu par hydrolyse d'un mélange de composés d'aluminium et de composés de silicium ne comportant que des substituants hydrolysables et de composés de silicium comportant un substituant non hydrolysable, avec un alcali aqueux, en présence de groupes silanol, la concentration en aluminium étant maintenue inférieure à 0,3 mol/l, le rapport Al/Si molaire étant maintenu entre 10 1 et 3,6 et le rapport molaire alcali/Al étant maintenu entre 2,3 et 3;

15 b) on agite le mélange obtenu à l'étape a) à température ambiante en présence de groupes silanol pendant une durée suffisante pour former le polymère d'aluminosilicate hybride; et

20 c) on élimine du milieu réactionnel les sous-produits formés au cours des étapes a) et b),

caractérisé en ce que la couche réceptrice d'encre comprend également des charges inorganiques.

25 2 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que les charges inorganiques sont à base d'oxyde métallique ou d'hydroxyde métallique.

30 3 - Matériau selon la revendication 2, caractérisé en ce que les charges inorganiques sont à base d'alumine, de silice, de titane, de zirconium, ou de leurs mélanges.

4 - Matériau selon la revendication 3, caractérisé en ce que les charges inorganiques sont choisies parmi le groupe comprenant les boehmites, les alumines calcinées, les silices colloïdales, les silices calcinées, les silicates de calcium, les silicates de magnésium, les zéolites, le kaolin, la bentonite, le dioxyde de silicium, et le dioxyde de titane.

5

5 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que les charges inorganiques sont à base de carbonates de calcium, ou de carbonates de baryum.

10

6 - Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche réceptrice d'encre comprend une quantité de polymère d'aluminosilicate hybride à l'état sec comprise entre 5% et 20% en poids par rapport à la masse totale inorganique sèche.

15

7 - Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que dans la couche réceptrice d'encre la masse totale inorganique sèche est comprise entre 5 et 95% du poids total de la couche réceptrice sèche.

20

8 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alcali de l'étape a) pour préparer le polymère d'aluminosilicate hybride est choisi parmi le groupe comprenant l'hydroxyde de sodium, de potassium ou de lithium.

25

9 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration en aluminium utilisé pour préparer le polymère d'aluminosilicate hybride est maintenue entre  $1,4 \times 10^{-2}$  et 0,3 mol/l.

30

10 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit rapport molaire alcali/Al pour préparer le polymère d'aluminosilicate hybride est sensiblement égal à 2,3.

11 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit précurseur mixte d'aluminium et de silicium obtenu par hydrolyse d'un mélange de composés d'aluminium et de composés de silicium ne comportant que des substituants hydrolysables et de composés de silicium comportant un substituant non hydrolysable est un produit résultant du mélange en milieu aqueux (i) d'un composé choisi dans le groupe constitué par les sels d'aluminium, les alcoxydes d'aluminium et les halogénoalcoxydes d'aluminium, (ii) d'au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les alcoxydes et les chloroalcoxydes de silicium ne comportant que des substituants hydrolysables, et (iii) d'au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les alcoxydes et les chloroalcoxydes de silicium comportant un substituant non hydrolysable.

12 - Matériau selon la revendication 11, caractérisé en ce que ledit précurseur mixte d'aluminium et de silicium est le produit résultant du mélange (i) d'un halogénure d'aluminium et (ii) d'un mélange comprenant au moins un alcoxyde de silicium ne comportant que des substituants hydrolysables et au moins un alcoxyde de silicium comportant un substituant non hydrolysable.

13 - Matériau selon la revendication 12, caractérisé en ce que le rapport alcoxyde de silicium ne comportant que des substituants hydrolysables/alcoxyde de silicium comportant un substituant non hydrolysable est compris entre 0,1 et 10 en moles de silicium.

14 - Matériau selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, dans lequel l'alcoxyde de silicium comportant un substituant non hydrolysable est représenté par la formule

$$R'-Si-(OR)_3$$

où R représente un groupe alkyle comprenant 1 à 5 atomes de carbone

R' représente H, F, ou un groupe alkyle ou alcényle linéaire ou ramifié, substitué ou non, comprenant 1 à 8 atomes de carbone.

15 - Matériau selon la revendication 14, dans lequel R' représente un groupe méthyle, éthyle, n-propyle, n-butyle, 3-chloropropyle, vinyle.

16 - Matériau selon la revendication 15, dans lequel ledit alcoxyde de silicium comportant un substituant non hydrolysable est le méthyltriéthoxysilane ou le vinyltriéthoxysilane.

17 - Matériau selon la revendication 11, dans lequel ledit alcoxyde de silicium ne comportant que des substituants hydrolysables est l'orthosilicate de tétraméthyle ou l'orthosilicate de tétraéthyle.

18 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que le liant hydrosoluble est la gélatine ou l'alcool polyvinyle.

19 - Composition destinée à être couchée sur un support pour constituer la couche réceptrice d'encre du matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre selon l'une quelconque des revendications 1 à 18.

R' représente H, F, ou un groupe alkyle ou alcényle linéaire ou ramifié, substitué ou non, comprenant 1 à 8 atomes de carbone.

15 - Matériau selon la revendication 14, dans lequel R' représente un groupe  
5 méthyle, éthyle, n-propyle, n-butyle, 3-chloropropyle, vinyle.

16 - Matériau selon la revendication 15, dans lequel ledit alcoxyde de silicium  
comportant un substituant non hydrolysable est le méthyltriéthoxysilane ou le  
vinyltriéthoxysilane.

10 17 - Matériau selon la revendication 11, dans lequel ledit alcoxyde de silicium ne  
comportant que des substituants hydrolysables est l'orthosilicate de  
tétraméthyle ou l'orthosilicate de tétraéthyle.

15 18 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que le liant hydrosoluble  
est la gélatine ou l'alcool polyvinyle.

1/1

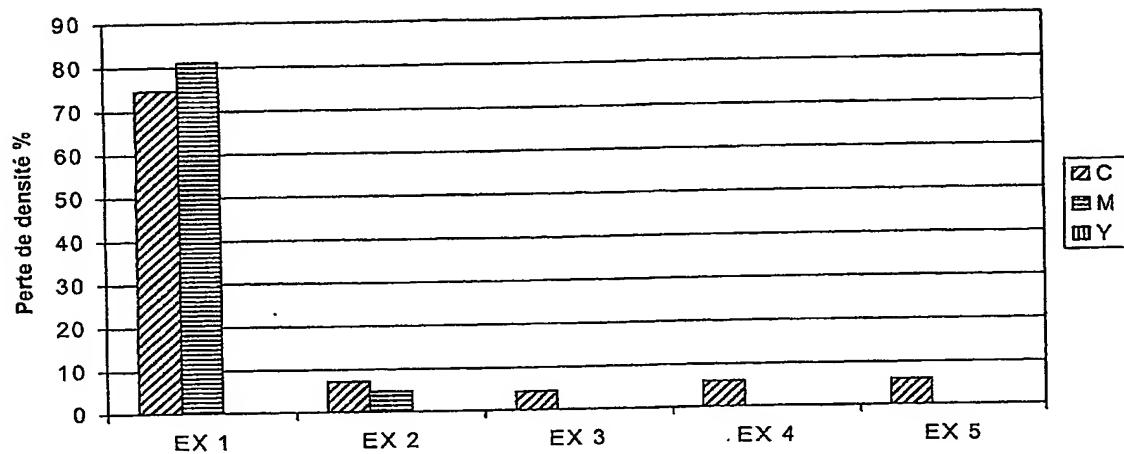


FIG. 1

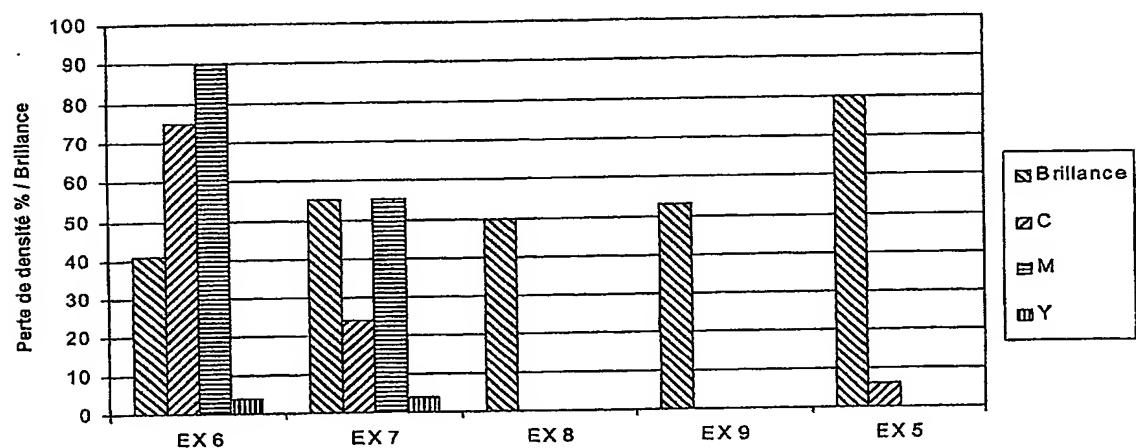


FIG. 2

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

**BREVET D'INVENTION**

**CERTIFICAT D'UTILITÉ**

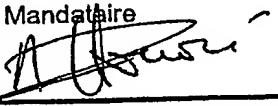
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../1...**

(À fournir dans le cas où les demandeurs et  
les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)	85978													
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	03 08848													
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)														
MATERIAU DESTINE A LA FORMATION D'IMAGES PAR IMPRESSION PAR JET D'ENCRE														
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b>														
EASTMAN KODAK COMPANY														
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b>														
<table border="1"> <tr> <td><input checked="" type="checkbox"/> Nom</td> <td>FRIOUR</td> </tr> <tr> <td>Prénoms</td> <td>Gérard, Amédé, Désiré</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Adresse</td> <td>Rue</td> </tr> <tr> <td>Département Brevets CRT - Zone Industrielle</td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td>17 111 0 12 CHALON-SUR-SAONE Cédex</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Société d'appartenance (facultatif)</td> </tr> <tr> <td colspan="2">KODAK INDUSTRIE</td> </tr> </table>		<input checked="" type="checkbox"/> Nom	FRIOUR	Prénoms	Gérard, Amédé, Désiré	Adresse	Rue	Département Brevets CRT - Zone Industrielle	Code postal et ville	17 111 0 12 CHALON-SUR-SAONE Cédex	Société d'appartenance (facultatif)		KODAK INDUSTRIE	
<input checked="" type="checkbox"/> Nom	FRIOUR													
Prénoms	Gérard, Amédé, Désiré													
Adresse	Rue													
	Département Brevets CRT - Zone Industrielle													
Code postal et ville	17 111 0 12 CHALON-SUR-SAONE Cédex													
Société d'appartenance (facultatif)														
KODAK INDUSTRIE														
<table border="1"> <tr> <td><input checked="" type="checkbox"/> Nom</td> <td>PONCELET</td> </tr> <tr> <td>Prénoms</td> <td>Olivier, Jean, Christian</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Adresse</td> <td>Rue</td> </tr> <tr> <td>Département Brevets CRT - Zone Industrielle</td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td>17 111 0 12 CHALON-SUR-SAONE Cédex</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Société d'appartenance (facultatif)</td> </tr> <tr> <td colspan="2">KODAK INDUSTRIE</td> </tr> </table>		<input checked="" type="checkbox"/> Nom	PONCELET	Prénoms	Olivier, Jean, Christian	Adresse	Rue	Département Brevets CRT - Zone Industrielle	Code postal et ville	17 111 0 12 CHALON-SUR-SAONE Cédex	Société d'appartenance (facultatif)		KODAK INDUSTRIE	
<input checked="" type="checkbox"/> Nom	PONCELET													
Prénoms	Olivier, Jean, Christian													
Adresse	Rue													
	Département Brevets CRT - Zone Industrielle													
Code postal et ville	17 111 0 12 CHALON-SUR-SAONE Cédex													
Société d'appartenance (facultatif)														
KODAK INDUSTRIE														
<table border="1"> <tr> <td><input checked="" type="checkbox"/> Nom</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Prénoms</td> <td></td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Adresse</td> <td>Rue</td> </tr> <tr> <td></td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td>1 1 1 1 1</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Société d'appartenance (facultatif)</td> </tr> </table>		<input checked="" type="checkbox"/> Nom		Prénoms		Adresse	Rue		Code postal et ville	1 1 1 1 1	Société d'appartenance (facultatif)			
<input checked="" type="checkbox"/> Nom														
Prénoms														
Adresse	Rue													
Code postal et ville	1 1 1 1 1													
Société d'appartenance (facultatif)														
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivie du nombre de pages.														
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> <b>(Nom et qualité du signataire)</b>														
Chalon, le 18 juillet 2003 Anne-Claire HONORE - Mandataire 														

PCT/EP2004/007183

